

Ionic cross-linking process for ethylene copolymers.

Patent Number: EP0193110

Publication date: 1986-09-03

Inventor(s): ZIEGLER WALTER DR;; WEISS FRANK DR;; BRANDSTETTER FRANZ;; SCHLEMMER LOTHAR

Applicant(s): BASF AG (DE)

Requested Patent: EP0193110, B1

Application
Number: EP19860102198 19860220

Priority Number(s): DE19853506682 19850226

IPC Classification: C08J3/24; C08L23/08; C08K5/09

EC Classification: C08L23/08, C08J3/205D2, C08K5/098

Equivalents: DE3506682

Abstract

A process for the preparation of ionically crosslinked ethylene copolymers by mixing ethylene copolymers which contain copolymerised alpha , beta -ethylenically unsaturated carboxylic acids or comonomers which release alpha , beta -ethylenically unsaturated carboxyl groups, with a water- soluble metal salt, in which an aqueous solution of the metal salt is mixed in a twin-screw extruder with the melt of the ethylene copolymer at temperatures in the range from 140 to 200 DEG C, and the temperature of the mixture is subsequently adjusted to a maximum of 230 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 193 110
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86102198.8

(51) Int. Cl.4: C 08 J 3/24
C 08 L 23/08, C 08 K 5/09

(22) Anmeldetag: 20.02.86

(23) Priorität: 26.02.85 DE 3506682

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(24) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.86 Patentblatt 86/36

(72) Erfinder: Ziegler, Walter, Dr.
Starenweg 15
D-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB NL

(72) Erfinder: Brandstetter, Franz
Ritterbueschel 45
D-6730 Neustadt(DE)

(54) Verfahren zur ionischen Vernetzung eines Ethylenkopolymerisats.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ionisch vernetzten Ethylenkopolymerisaten durch Mischen von Ethylenkopolymerisaten, die α,β -ethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen liefernde Comonomere einpolymerisiert enthalten, mit einem wasserlöslichen Metallsalz, wobei in einem Zweiwellenextruder eine wäßrige Lösung des Metallsalzes mit der Schmelze des Ethylenkopolymerisats bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 200°C gemischt und anschließend die Temperatur der Mischung auf maximal 230°C gebracht wird.

(72) Erfinder: Weiss, Frank, Dr.
Rossdorfer Strasse 77
D-6100 Darmstadt(DE)

(72) Erfinder: Schlemmer, Lothar
Duisbergstrasse 1a
D-6701 Maxdorf(DE)

EP 0 193 110 A2

Verfahren zur ionischen Vernetzung eines Ethylenpolymerisats

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ionisch vernetzten Ethylenpolymerisaten durch Mischen von Ethylenpolymerisaten, die 0,1 bis 20 Mol.% α , β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder α , β -ethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen liefernde Comonomere einpolymerisiert enthalten, mit einem wasserlöslichen Metallsalz bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Ethylenpolymerisats.

10 Bei derartigen Verfahren werden thermoplastische Ethylenpolymerisate mit carboxylgruppenhaltigen monomeren, von denen ein Teil als freie Carboxylgruppen vorliegt, der Rest mit Metallkationen gebunden ist, erhalten, so daß eine gewisse Quervernetzung erreicht wird.

15 Verfahren zum Modifizieren von Carboxylgruppen-enthaltenden Ethylen-copolymeren sind beispielsweise in den US-Patenten 32 64 272 und 39 69 434 und im britischen Patent 1 475 336 beschrieben. Die Herstellung erfolgt hierbei einmal auf Kautschukmahlwerken, Zweiwalzenmahlwerken und Plastifizierungsextrudern mit einem Längen/Durchmesserverhältnis von 21 20 oder auf einem Einwellenextruder wie er beispielsweise im US-Patent 3006029 beschrieben ist.

Die bekannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, daß die Homogenität der erhaltenen ionisch vernetzten Ethylenpolymerisate zu wünschen übrig läßt.

Aufgabe der Erfindung war es also, ein Verfahren zur ionischen Vernetzung von Ethylenpolymerisaten aufzufinden, das zu Produkten mit verbesserter Homogenität führt.

30 Diese Aufgabe wird durch das eingangs beschriebene Verfahren gelöst, wobei in einem Zweiwellenextruder in einer Mischzone eine bevorzugt mindestens 10-gew.%ige wäßrige Lösung des Metallsalzes mit der Schmelze des Ethylenpolymerisats bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 200°C, bevorzugt 160 bis 180°C, gemischt und anschließend in mindestens einer nachfolgenden Zone des Extruders die Temperatur der Mischung auf maximal 230°C, bevorzugt 200 bis 225°C, gebracht wird.

Als Ethylenpolymerisate kommen Copolymerisate des Ethylen, die 0,1 - 20 Mol.% vorzugsweise 0,5 - 10 Mol.%, bezogen auf das Copolymerisat, α , β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder α , β -ethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen liefernde Comonomere einpolymerisiert enthalten, in Frage. Unter α , β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren werden dabei die

Fre/P

0193110

üblichen mit Ethylen copolymerisierbaren Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure verstanden. α, β -Ethylenisch ungesättigte, Carboxylgruppen liefernde Comonomere sind beispielsweise Methylhydrogenmaleinat, Maleinsäureanhydrid, tert.-Butylacrylat etc., d.h. Comonomere, die während oder nach der Polymerisation durch Hydrolyse und/oder Pyrolyse in Carboxylgruppen enthaltende Comonomere umgesetzt werden. Die Ethylenopolymerisate können neben den α, β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carboxylgruppen liefern den Comonomeren noch andere mit Ethylen copolymerisierbare Comonomere einpolymerisiert enthalten (vgl. EP-A1-106999). Hierbei kommen insbesondere in Frage Ester der (Meth)acrylsäure, Mono- und Diester der Maleinsäure und Fumarsäure, Amide monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere (Meth)acrylsäureamid sowie N-mono- und N,N-Dialkylamide der (Meth)acrylsäure. Die Ethylenopolymerisate sind an sich bekannt und beispielsweise in den Literaturstellen GB-A-2 091 745, US-A-3 520 861, US-A-3 264 272, GB-A-1 011 981, US-A-3 404 134 oder US-A-3 969 434 beschrieben.

Die Schmelzindizes der Ethylenpolymerisate liegen im allgemeinen im Bereich von 0,1 - 500 g/10' gemessen bei 190°C und 2,16 kp (nach DIN 53 735). Bevorzugt sind Produkte mit einem Schmelzindex von 5 - 80 g/10'. Die Schmelzpunkte der Ethylenpolymerisate liegen im Bereich von 70 bis 115°C.

Unter wasserlöslichen Metallsalzen werden Verbindungen verstanden, wie sie beispielsweise in der US-A-3 264 272 definiert sind. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Metallionen wie Natrium und Zink. Besonders bevorzugt ist Zinkacetat, Natriumacetat oder Zinkformiat.

Im allgemeinen werden mindestens 10 Gew.% der Säuregruppierungen im Ethylenpolymerisat neutralisiert. Die Bestimmung des Neutralisationsgrades kann hierbei durch IR-Analysen, durch Titration bzw. durch Metallanalyse erfolgen.

Die ionische Vernetzung des Ethylenpolymerisates mit den Metallionen erfolgt beispielsweise in einem kämmenden Doppelschnecken-Mischextruder mit zwei- oder mehrgängigem Schneckenprofil. Der Verfahrensteil dieses Extruders besteht aus folgenden, in Produktflußrichtung hintereinander angeordneten Zonen: Einzugszone - Aufschmelzzone - Misch- und Homogenierungszone - Entgasungszone und Austragszone.

Das Ethylenpolymerisat wird in die erste Zone eingespeist und von dort in die zweite Zone (Aufschmelzzone) weitergefördert. Die Schnecken der

0193110

ersten Zone sind daher förderwirksam ausgebildet. Diese Zone weist eine Länge von 2- bis 5-fachen des Schneckendurchmessers auf. Die erste Zone ist nicht beheizt, gegebenenfalls sogar gekühlt.

- 05 In der zweiten Zone, deren Länge im allgemeinen das 4- bis 8-fache des Schneckendurchmessers beträgt, wird das Copolymerisat durch Wärmezufuhr von außen und durch in das Produkt eingeleitete Knetarbeit mittels entsprechend angeordneter Knetscheiben aufgeschmolzen.
- 10 In der dritten Zone wird die bevorzugt mindestens 10-gew.%ige wäßrige Lösung des Metallsalzes zudosiert und homogen in die Schmelze des Ethylen-copolymerisates eingemischt. Die Einspritzstelle der Lösung soll im ersten Drittel der ca. 6 bis 15 x D (D = Durchmesser der Schnecke) langen dritten Zone liegen. Die Schnecken in dieser Zone sind so ausgebildet, daß man einen raschen, optimalen Misch- und Homogenisierungseffekt erhält. Beispielsweise können die zum Mischen und Homogenisieren bekannten Knetscheiben-Schneckelemente eingesetzt werden, wodurch eine intensive Quervermischung und gute Dispergierwirkung durch Erzeugung von Scherfeldern unterschiedlicher Stärke bewirkt wird. Zur Erzielung eines guten
- 15 20 Misch- und Dispergiereffektes sollen die Misch- und Knetelemente gut gefüllt sein, was man z.B. durch nachgeschaltete Schneckelemente mit Rückfördergewinde erreichen kann. In der erhaltenen Polymerschmelze liegen keine unterschiedlichen Salzkonzentrationen vor, sie ist homogen.
- 25 Der dritten Zone folgt eine Entgasungszone nach, in der die flüchtigen Bestandteile aus dem ionisch vernetzten Copolymerisat entfernt werden. Die Länge der Entgasungszone beträgt im allgemeinen das 3- bis 10-fache des Schneckendurchmessers. Die Entgasung der Schmelze erfolgt vorzugsweise durch Anlegung eines geeigneten und evtl. gestuften Unterdrucks an
- 30 35 einen oder mehreren hintereinander angeordneten Entgasungsstutzen. Die Entgasungsöffnungen müssen so gestaltet sein, daß das Produkt nicht aus der Öffnung herausgedrückt und nicht unkontrolliert wieder eingezogen wird. Dies ist wichtig zur Verhinderung von Stippchenbildung. Beim Entfernen der flüchtigen Bestandteile in einer oder mehreren Vakuumzonen sind diese Zonen durch von den Schnecken aufgebaute Schmelzedichtungen voneinander abgetrennt. Im Entgasungsbereich sind die Schneckengänge nur teilgefüllt, so daß sich eine große Schmelzenoberfläche ausbildet.

Die fünfte Zone (Austragszone) dient dem Massedruckaufbau zur Überwindung des vom Düsenkopf augeübten Widerstandes. Diese etwa 3 bis 6 x D lange Zone ist mit Schneckelementen kleiner Gangsteigerung bestückt.

Die Schneckengehäuse und Schneckenelemente des Extruder-Verfahrensteils sind aus korrosionsfesten Werkstoffen gefertigt. Geeignet sind z.B. legierte halbaustenitische und austenitische Chrom- bzw. Chrom/Nickel/(Molybdän)-Stähle entspr. den Werkstoff-Nrn. 1.4122, 1.4460, 1.4540, 1.4542 05 nach DIN 17007. Besonders geeignet ist der Werkstoff "Hastelloy C", einen Nickel/Molybdän/Chrom-Stahl der Werkstoff-NR. 24819. Extruder der oben beschriebenen Art sind aus der Monographie von H. Herrmann, "Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik", Springer-Verlag, 1972, bekannt.

10 Zur Erhöhung des Verschleißschutzes sind die Schneckenkämme mit einer Stellit-Auflage versehen.

Entscheidend für das erfindungsgemäße Verfahren ist nun, daß die Zugabe 15 der Lösung des Metallsalzes zur Schmelze des Ethylenpolymerisates bei einem Temperaturbereich von 140 - 200°C in der Mischzone der Zweiwellenmaschine erfolgt und daß in der Entgasungszone und in der Austragszone die Temperatur maximal 230°C, bevorzugt 200 - 225°C beträgt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen ionisch vernetzten 20 Ethylenpolymerivate besitzen eine ausgezeichnete Homogenität.

Beispiel 1

In die Einzugszone eines Zweischneckenkneters des oben beschriebenen Typs 25 mit einem Durchmesser von 5,7 cm und einem Längen/Durchmesser-Verhältnis von 33 werden 50 kg/h eines Ethylen-Acrylsäure(E/AS)-Copolymerisates (8 Gew.% AS, MFI-Wert 15 g/10') zudosiert. Die Länge der Einzugszone beträgt das dreifache des Schneckendurchmessers (3 D).

30 Das Copolymerisat wird in der Aufschmelzzone mit einer Länge von 6 D bei 140°C aufgeschmolzen und in die Misch- und Homogenisierungszone mit einer Länge von 9 D überführt. Durch eine durch die Zylinderwand hindurchführende Bohrung werden 7,0 Liter/h einer 20-gew.%igen wäßrigen Zinkacetatlösung in die Schmelze eingespritzt. Das Copolymerisat und die Zinkacetatlösung werden bei 180°C gemischt und zur Reaktion gebracht. Die dabei 35 freierwerdende Essigsäure und das mit der Zinkacetatlösung eingebrachte Wasser werden in der nachfolgenden Entgasungszone mit einer Länge von 9 D bei 220°C an 2 hintereinander angeordneten Entgasungsstutzen bei Unterdruck abgezogen. Am 1. Entgasungsstutzen wird ein Druck von ca. 200 mbar, 40 am 2. Entgasungsstutzen von ca. 20 mbar eingehalten.

Über die am Ende der Austragszone (Länge: 6 D; Temperatur: 220°C) angebrachte Düsenplatte wird das ionisch vernetzte Copolymerisat in Form von

0193110

Strängen extrudiert, die in Wasser gekühlt und in der üblichen Art granuiert werden. In dem erhaltenen Endprodukt sind 31,1 % der Carboxylgruppen mit Zinkionen neutralisiert, der MFI-Wert beträgt 1,9 g/10'.

05 Beispiel 2

Es wird wie bei Beispiel 1 verfahren. Als Ausgangsmaterial wird ein Ethylen-Acrylsäure-n-Butylacrylat-Terpolymerisat (8,5 Gew.% AS, 10 Gew.% nBA, MFI 14,5 g/10') verwendet. Die Menge an Neutralisationsmittel beträgt 6,85 Liter/h einer 20-gew.%igen wäßrigen Zinkacetatlösung. Das ionisch vernetzte Endprodukt weist einen Neutralisationsgrad von 28,5 % und einen MFI-Wert von 1,5 g/10' auf.

Beispiel 3

15

Es wird wie bei Beispiel 1 verfahren. Als Ausgangsmaterial wird das Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisat von Beispiel 1 verwendet. Für die Neutralisationsreaktion werden 4,8 Liter/h einer 20-gew.%igen wäßrigen Natriumacetatlösung eingesetzt. Das ionisch vernetzte Endprodukt weist einen Neutralisationsgrad von 23,3 % und einen MFI-Wert von 3,6 g/10' auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ionisch vernetzten Ethylenopolymerisaten durch Mischen von Ethylenpolymerisaten, die 0,1 bis 20 Mol.% α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder α,β -ethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen liefernde Comonomere einpolymerisiert enthalten, mit einem wasserlöslichen Metallsalz bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Ethylenpolymerisats, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Zweiwellenextruder in einer Mischzone eine wäßrige Lösung des Metallsalzes mit der Schmelze des Ethylenpolymerisates bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 200°C homogen gemischt und anschließend in mindestens einer nachfolgenden Zone des Extruders die Temperatur der Mischung auf maximal 230°C gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Metallsalzes in der wäßrigen Lösung mindestens 10 Gew.% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Mischzone zwischen 160 und 180°C beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Mischung auf 200 bis 225°C gebracht wird. HTC

5

0

5

10